

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) Federal Republic of Germany

(マークの下は) German Patent and Trademark Office

(12) Laid-Open Publication

(10) DE 198 42 265 A1

(51) International Classification 6: H01M 8/10

(21) Application Number: 198 42 256.2

(22) Date of Filing: 15. 9. 98

(43) Date of Publication: 15. 4. 99

(30) Priority based on Treaty:

9-250790 16.09.97 JP

RECEIVED

FEB 20 2002

TC 1700

(71) Applicant:

Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaokakyo, Kyoto, JP

(74) Representative:

Law and Patent Attorneys Lorenz Seidler Gossel, 80538

Munich

(72) Inventor:

Taira, Hiroaki, Nagaokakyo, Kyoto, JP

The following data have been extracted from documents
that have been submitted by the applicant.

A request for examination has been made in accordance
with Section 44 of the Patent Law.

(54) Solid Electrolyte-Fuel Cell and Method for
Manufacturing the Same

(57) The invention relates to a solid electrolyte-fuel cell

THIS PAGE BLANK (USPTO)

including a three-layered film, wherein an air electrode is provided on one surface of a solid electrolyte film whereas a fuel electrode is provided on another surface thereof; a protection layer is formed on one electrode of the three-layered film, and a collection layer is connected to another surface of the protection layer; and the fuel electrode and the collection layer or the air electrode and the collection layer are electrically connected to each other through bores that are formed in a thickness direction of a main surface of the protection layer.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 42 265 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/10

⑦① Aktenzeichen: 198 42 265.2
⑦② Anmeldetag: 15. 9. 98
④③ Offenlegungstag: 15. 4. 99

DE 198 42 265 A 1

③⑩ Unionspriorität:
9-250790 16. 09. 97 JP

⑦① Anmelder:
Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaokakyo, Kyoto, JP

⑦④ Vertreter:
Rechts- und Patentanwälte Lorenz Seidler Gossel,
80538 München

⑦② Erfinder:
Taira, Hiroaki, Nagaokakyo, Kyoto, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Festelektrolyt-Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung derselben

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle mit einem dreischichtigen Film, bei dem eine Lufterlektrode auf einer Oberfläche eines Festelektrolytfilms angeordnet ist und eine Brennstoffelektrode auf der anderen Oberfläche davon angeordnet ist, eine Stützschiicht ist an einer Elektrode des dreischichtigen Films angebracht, und eine Sammelschiicht ist mit der anderen Oberfläche der Stützschiicht verbunden, und die Brennstoffelektrode und die Sammelschiicht oder die Lufterlektrode und die Sammelschiicht sind elektrisch miteinander durch Bohrungen verbunden, die in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Stützschiicht ausgebildet sind.

DE 198 42 265 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle und ein Verfahren zur Herstellung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle.

5 Eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle umfaßt eine Vielzahl von dreischichtigen Filmen, die jeweils eine Brennstoffelektrode, einen Festelektrolytfilm und eine Lufterlektrode umfassen. Jeder dreischichtige Film besitzt eine flache plattenartige Form und wird üblicherweise entweder von einem selbständig stehenden Filmsystem oder einem gestützten Filmsystem getragen.

Bei dem selbständig stehenden Filmsystem, wie es in der bruchstückartigen Schnittansicht des dreischichtigen Films in Fig. 1 gezeigt ist, trägt ein Festelektrolytfilm 2, der dicker als die Brennstoffelektrode 1 oder die Lufterlektrode 3 des dreischichtigen Films 4 ist, der die Brennstoffzelle umfaßt, das Gefüge des dreischichtigen Films 4.

Bei dem abgestützten Filmsystem wird der Aufbau des dreischichtigen Films von anderen Teilen als dem Festelektrolytfilm gehalten, und wie in der bruchstückartigen Schnittansicht des dreischichtigen Films in Fig. 2A gezeigt ist, kann das Gefüge des dreischichtigen Films 4 dadurch abgestützt werden, daß die Dicke der Lufterlektrode 3 so festgelegt wird, daß sie größer als die der Brennstoffelektrode 1 und des Festelektrolytfilms 2 ist, oder daß die Dicke der Brennstoffelektrode 1 größer als die des Festelektrolytfilms 2 und der Lufterlektrode 3 festgelegt wird, wie in Fig. 2B angegeben ist.

Obwohl das selbständig stehende Filmsystem einen einfachen Aufbau besitzt, liegt das Problem darin, daß der Innenwiderstand der Zelle groß wird, weil der Festelektrolytfilm dick ist.

Bei dem gestützten Filmsystem kann die Dicke des Festelektrolytfilms selber reduziert werden, und der Innenwiderstand der Zelle kann so gesteuert werden, daß er niedrig ist. Aber das Material der Lufterlektrode aus (La, Sr) MnO₃ besitzt eine niedrigere Festigkeit als YSZ (mit Yttrium stabilisierte Zirkonerde), die im allgemeinen als das Material für den Festelektrolytfilm verwendet wird, und die Lufterlektrode ist durchlässig, so daß es dem Luftgas erlaubt ist, durch die Elektrode zu wandern. Deshalb muß dann, wenn z. B. die Lufterlektrode als Stüttschicht verwendet wird, ihre Dicke ziemlich groß sein, damit eine Stüttsfestigkeit, die äquivalent zu der des Festelektrolytfilms bei dem selbständig stehenden Filmsystem ist, vorgesehen wird. Das gleiche trifft zu, wenn statt der Lufterlektrode die Brennstoffelektrode als Stüttschicht verwendet wird.

Somit ist die Zelle, die die Basiseinheit für die Energieerzeugung der Brennstoffzelle ist, im Falle des gestützten Filmsystems dicker als die bei dem selbständig stehenden Filmsystem, und als eine Folge davon besteht ein Problem darin, daß das Volumen der Festelektrolyt-Brennstoffzelle vergrößert wird. Gleichzeitig müssen die elektrischen Eigenschaften der Elektrode und die Reaktivität mit dem Festelektrolytfilm, mit dem die Elektrode verbunden ist, voll berücksichtigt werden, und es ist bis jetzt schwierig, den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Verbindungselements zu regulieren, das den Zellen hinzugefügt wurde, um benachbarte Zellen elektrisch miteinander zu verbinden, indem das Gas den in Betracht kommenden Elektroden zugeführt wird.

Angesichts des oben Gesagten besteht ein Bedarf nach einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle, die eine Stüttsfestigkeit besitzt, die ähnlich der Struktur ist, bei der der Festelektrolytfilm die Stüttschicht ist, obwohl hier der Festelektrolytfilm nicht die Stüttschicht ist, bei der das Größerwerden des Volumens gesteuert wird, und bei der der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen der Stüttschicht und dem Verbindungselement problemlos reguliert werden kann. Es wird auch ein Verfahren zum Herstellen der Festelektrolyt-Brennstoffzelle benötigt.

Die vorliegende Erfindung ist auf eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle ausgerichtet, die diese Bedingungen erfüllt. Die Festelektrolyt-Brennstoffzelle umfaßt einen dreischichtigen Film, bei dem eine Lufterlektrode auf einer Oberfläche des Festelektrolytfilms angeordnet ist und eine Brennstoffelektrode auf der anderen Fläche angeordnet ist, eine Stüttschicht, die eine Oberfläche aufweist, die mit der Lufterlektrode oder der Brennstoffelektrode des dreischichtigen Films verbunden ist, und eine Sammelschicht, die mit der anderen Oberfläche der Stüttschicht verbunden ist, und sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffelektrode und die Sammelschicht, oder die Lufterlektrode und die Sammelschicht elektrisch miteinander durch Bohrungen verbunden sind, die in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Stüttschicht ausgebildet sind.

Wenn bei der Herstellung einer derartigen Festelektrolyt-Brennstoffzelle die Formkörper für den Festelektrolytfilm, die Lufterlektrode, die Brennstoffelektrode, die Stüttschicht, in der Löcher in der Dickenrichtung der Hauptfläche ausgebildet sind, und die Sammelschicht jeweils laminiert werden, um einen laminierten Körper zu bilden, wird der laminierte Körper gepreßt, und das Material des geformten Körpers für die Lufterlektrode oder die Brennstoffelektrode, und das Material der Sammelschicht werden in die Bohrung der Stüttschicht gefüllt, und die Lufterlektrode oder die Brennstoffelektrode können problemlos mit der Sammelschicht durch die Bohrung in der Stüttschicht verbunden werden.

In ähnlicher Weise können der Formkörper für den Festelektrolytfilm, die Lufterlektrode, die Brennstoffelektrode und die Stüttschicht, in der Löcher in der Dickenrichtung der Hauptfläche ausgebildet sind, jeweils laminiert werden, um einen Laminatkörper zu bilden, der Laminatkörper wird gebacken, und die Oberfläche der Stüttschicht wird mit einer Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht überzogen, um die Sammelschicht zu bilden, und wenn das Elektrodenmaterial für die Sammelschicht in die Bohrung eingefüllt ist, die in der Stüttschicht ausgebildet ist, kann die Lufterlektrode oder die Brennstoffelektrode leicht mit der Sammelschicht durch die Bohrung in der Stüttschicht verbunden werden.

60 Zum Zwecke der Veranschaulichung der Erfindung sind in den Zeichnungen verschiedene Formen gezeigt, die im Augenblick bevorzugt werden, wobei aber zu verstehen ist, daß die Erfindung nicht auf die gezeigten genauen Anordnungen und Mittel begrenzt ist. Es zeigen:

Fig. 1 eine bruchstückartige Schnittansicht des dreischichtigen Films in einer herkömmlichen Festelektrolyt-Brennstoffzelle des selbständig stehenden Filmsystems,

65 Fig. 2A eine bruchstückartige Schnittansicht des dreischichtigen Films, bei dem die Lufterlektrode die Stüttschicht in einer herkömmlichen Festelektrolyt-Brennstoffzelle des gestützten Filmsystems ist,

Fig. 2B eine bruchstückartige Schnittansicht des dreischichtigen Films, bei dem die Brennstoffelektrode die Stüttschicht in einer herkömmlichen Festelektrolyt-Brennstoffzelle des gestützten Filmsystems ist.

Fig. 3 eine bruchstückartige Schnittansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Lufterlektrode, der Stütsschicht und der Sammelschicht nach dem Pressen in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 4 eine bruchstückartige Schnittansicht der Sammelschicht, der Stütsschicht, der Lufterlektrode, des Festelektrolytfilms und der Brennstoffelektrode nach dem Backen der Sammelschicht in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 5 eine teilweise auseinandergezogene perspektivische Ansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Lufterlektrode, der Stütsschicht, in der Bohrungen ausgebildet sind, und der Sammelschicht vor dem Pressen in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 6 eine bruchstückartige Schnittansicht entlang der Linie A-A von **Fig. 5**.

Fig. 7 eine teilweise auseinandergezogene perspektivische Darstellung der Stütsschicht, in der Bohrungen ausgebildet sind, der Lufterlektrode, des Festelektrolytfilms und der Brennstoffelektrode in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung.

Fig. 8 eine bruchstückartige Schnittansicht entlang der Linie B-B von **Fig. 7**.

Fig. 9 eine bruchstückartige Schnittansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Lufterlektrode und der Sammelschicht des Vergleichsbeispiels 1.

Fig. 10 eine bruchstückartige Schnittansicht der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Lufterlektrode und der Sammelschicht des Vergleichsbeispiels 2.

Fig. 11 eine bruchstückartige Schnittansicht der Festelektrolyt-Brennstoffzelle in einem anderen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung.

Im folgenden werden die bevorzugten Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen genauer erläutert.

Wie in **Fig. 3** gezeigt ist, umfaßt eine Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung einen dreischichtigen Film 4, eine Stütsschicht 5 und eine Sammelschicht 6. Die Stütsschicht 5 ist zwischen dem dreischichtigen Film 4 und der Sammelschicht 6 angeordnet. Die Stütsschicht 5, der dreischichtige Film 4 und die Sammelschicht 6 bilden eine Zelleinheit der Festelektrolyt-Brennstoffzelle.

Der dreischichtige Film umfaßt eine Brennstoffelektrode 1, einen Festelektrolytfilm 2 und eine Lufterlektrode 3 und ist so aufgebaut, daß die Lufterlektrode 3 auf einer Oberfläche des Festelektrolytfilms 2 angeordnet ist, und daß die Brennstoffelektrode 1 auf der anderen Oberfläche des Festelektrolytfilms 2 angeordnet ist.

Eine Hauptfläche der Stütsschicht 5 ist mit der Lufterlektrode 3 verbunden, und die andere Hauptfläche der Stütsschicht 5 ist mit der Sammelschicht 6 verbunden. Die Stütsschicht 5 besitzt eine Vielzahl von Durchgangsbohrungen 7, die sich zwischen deren beiden Hauptflächen erstrecken, und die Lufterlektrode 3 und die Sammelschicht 6 stehen durch diese Durchgangsbohrungen 7 miteinander in Kontakt und sind durch diese elektrisch miteinander verbunden. Bei der speziell in **Fig. 3** gezeigten Struktur ragen sowohl die Lufterlektrode 3 als auch die Sammelschicht 6 in Richtung auf die Durchgangsbohrungen 7 vor, um den physischen sowie den elektrischen Kontakt herzustellen.

Die Lufterlektrode 3 und die Sammelschicht 6 können auch einen anderen Aufbau aufweisen, um den physischen und den elektrischen Kontakt zwischen ihnen zu erzielen. Zum Beispiel können die Durchgangsbohrungen 7 der Stütsschicht 5 im wesentlichen nur mit dem vorstehenden Abschnitt der Sammelschicht 6 ausgefüllt sein, wie in **Fig. 4** gezeigt ist.

Obwohl die Stütsschicht 5 in der in **Fig. 3** bzw. **Fig. 4** gezeigten Festelektrolyt-Brennstoffzelle auf der Lufterlektrode 3 ausgebildet ist, kann die Stütsschicht 5 auch auf der Brennstoffelektrode 1 vorgesehen werden, und die Brennstoffelektrode 1 kann sich in Kontakt mit der Sammelschicht 6 befinden und elektrisch damit verbunden sein.

Bei diesem Aufbau werden weder der Festelektrolytfilm, noch die Lufterlektrode, noch die Brennstoffelektrode des dreischichtigen Films als Stütsschicht verwendet, sondern es wird ein anderes unabhängiges Element als Stütsschicht eingesetzt. Deshalb wird die Festelektrolyt-Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung durch die Auswahl eines geeigneten Materials für die Stütsschicht mit einer Festigkeit versehen, die ähnlich der der Stützstruktur des dreischichtigen Films des selbständig stehenden Systems ist, während das Größerwerden des Volumens der Festelektrolyt-Brennstoffzelle verhindert wird.

Und obwohl die Stützfestigkeit der Stütsschicht in Betracht gezogen werden sollte, müssen ihre elektrischen Eigenschaften nicht berücksichtigt werden, was sich von dem Fall unterscheidet, bei dem die Lufterlektrode oder die Brennstoffelektrode die Stütsschicht darstellen. Als eine Folge davon wird es leichter, den Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen der Stütsschicht und dem Verbindungselement einzustellen.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf speziellere Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

Lanthanoxid, Strontiumkarbonat, Mangankarbonat, Zirkonoxid, Yttriumoxid und Nickeloxid werden als die Ausgangsrohstoffe vorbereitet.

Ein Pulver aus der Mischung von Nickeloxid und Zirkonoxid, dem 8 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt wird, wird als das Material für die Brennstoffelektrode aus den Ausgangsrohmaterialien hergestellt. Ein Bindemittel (Polyvinylbutyral-Bindemittel) und eine geeignete Menge an Lösungsmittel (Ethanol und Toluol) werden dem Pulver hinzugefügt, um einen Brei zu erhalten, und eine Grünfolie für die Brennstoffelektrode wird mit einer Dicke von 50 µm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt. Die Grünfolie wird auf die Abmessungen von 160 mm (in der Länge) × 160 mm (in der Querrichtung) zugeschnitten.

Dann wird ein Zirkonoxid-Pulver, dem 8 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt worden sind aus den Anfangsrohmaterialien als das Material für den Festelektrolytfilm hergestellt. Das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver in einer geeigneten Menge hinzugefügt, um den Brei in einer ähnlichen Weise zu erhalten, wie dies bei der Grünfolie für die Brennstoffelektrode durchgeführt worden ist, und die Grünfolie für den Festelektrolytfilm wird mit einer Dicke von 50 µm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt. Die Grünfolie wird längs und quer auf die gleichen Abmessungen zugeschnitten wie die Grünfolie für die Brennstoffelektrode.

Ein Pulver aus $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ wird aus den Ausgangsrohmaterialien als das Material für die Lufterlektrode und das Material für die Sammelschicht vorbereitet. Das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver in einer geeigneten Menge hinzugefügt, um den Brei in ähnlicher Weise zu erhalten, wie dies für die Grünfolie für die Brennstoffelektrode geschehen ist, und Grünfolien für die Lufterlektrode und die Sammelschicht werden mit einer Dicke von 100 μm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt und in der Längsrichtung und in der Querrichtung auf die gleichen Abmessungen zurechtgeschnitten wie die Grünfolie für die Brennstoffelektrode.

Ein Zirkonoxid-Pulver, dem 3 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt wurden, wird aus den Ausgangsrohstoffen als das Material für die Stüttschicht hergestellt. Das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver in einer geeigneten Menge hinzugefügt, um den Brei in einer ähnlichen Weise zu erhalten, wie dies für die Grünfolie für die Brennstoffelektrode erfolgt ist, und eine Grünfolie für die Stüttschicht wird mit einer Dicke von 200 μm aus dem Brei unter Verwendung des Rakelverfahrens hergestellt, und die Grünfolie wird längs und quer auf die gleichen Abmessungen zurechtgeschnitten wie die Grünfolie für die Brennstoffelektrode. Außerdem werden Durchgangsbohrungen mit einem Durchmesser von etwa 3 mm in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Grünfolie für die Stüttschicht ausgestanzt, wobei deren Umfangskantenteil intakt gelassen wird und die Umfangsendteile der Bohrungen in einem Abstand von 1 mm voneinander gehalten werden.

Die jeweiligen Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode 1, des Festelektrolytfilms 2, der Lufterlektrode 3, der Stüttschicht 5 mit Bohrungen 7, die in der Dickenrichtung ausgebildet sind, und der Sammelschicht 6 aufeinander gestapelt, um den Laminatkörper zu bilden, wie in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht in Fig. 5 gezeigt ist.

Eine bruchstückartige Schnittansicht ist in Fig. 6 gezeigt, die entlang der Linie A-A aufgenommen ist, die durch den mittleren Teil der Bohrung 7 in der Stüttschicht 5 in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht in Fig. 5 wandert.

Dann wird der Reihe nach der laminierte Körper in einem Plastikbeutel platziert, dem Beutel wird die Luft abgesaugt, um einen Unterdruckzustand herzustellen, und der laminierte Körper wird unter Verwendung einer warmen hydrostatischen Presse (im folgenden kurz "Hydropresse" genannt) gepreßt, um den laminierten Körper zu bilden, der in Fig. 3 gezeigt ist. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird für die Lufterlektrode 3 und die Sammelschicht 6 ein übliches Elektrodenmaterial ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) verwendet, und aufgrund der Druckbeaufschlagung beim Pressen mit der warmen Hydropresse wird das Elektrodenmaterial in die Bohrungen (die Teile zwischen den gestrichelten Linien) in der Stüttschicht 5 ausgehend von der Lufterlektrode 3 und der Sammelschicht 6 oberhalb und unterhalb der Stüttschicht 5 eingefüllt, und als eine Folge davon wird die Lufterlektrode 3 elektrisch mit der Sammelschicht 6 durch die Bohrungen in der Stüttschicht 5 verbunden.

Dann wird der gepreßte laminierte Körper aus dem Plastikbeutel herausgenommen und 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Beispiel 2

Die Grünfolien, die jeweils für die Brennstoffelektrode, den Festelektrolytfilm, die Lufterlektrode und die Stüttschicht verwendet werden, werden in ähnlicher Weise wie beim Beispiel 1 hergestellt.

Genauer gesagt werden Lanthanoxid, Strontiumkarbonat, Mangankarbonat, Zirkonoxid, Yttriumoxid und Nickeloxid jeweils als die Ausgangsrohmaterialien vorbereitet. Ein Pulver wird aus den Ausgangsrohstoffen hergestellt, das Bindemittel und das Lösungsmittel werden dem Pulver hinzugefügt, um einen Brei zu erhalten, und die Grünfolie (50 μm Dicke) für die Brennstoffelektrode, die Grünfolie (50 μm Dicke) für den Festelektrolytfilm, die Grünfolie (100 μm Dicke) für die Lufterlektrode, und die Grünfolie (200 μm Dicke) für die Stüttschicht werden jeweils hergestellt.

Die jeweils erhaltenen Grünfolien werden wie beim Beispiel 1 auf Abmessungen von 160 mm (in der Längsrichtung) \times 160 mm (in der Querrichtung) zugeschnitten.

Löcher von etwa 3 mm Durchmesser werden in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Grünfolie für die Stüttschicht von ihren Umfangskanten aus nach innen gerichtet ausgestanzt, und die Umfangsendteile der Löcher werden in einem Abstand von 1 mm entfernt voneinander gehalten.

Die jeweiligen Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode 1, des Festelektrolytfilms 2, der Lufterlektrode 3 und der Stüttschicht 5, die die Bohrungen bzw. Löcher aufweist, die in der Dickenrichtung ausgebildet sind, aufeinander gestapelt, um den laminierten Körper zu bilden, wie in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht von Fig. 7 gezeigt ist, und der laminierte Körper wird 2 Stunden lang bei der Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Fig. 8 ist eine bruchstückartige Schnittansicht des Sinterkörpers, die entlang der Linie B-B aufgenommen ist, die sich durch den mittleren Teil der Löcher 7 in der Stüttschicht 5 in der teilweise auseinandergezogenen perspektivischen Ansicht von Fig. 7 erstreckt.

Das gleiche Pulver aus $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ wie bei dem Material für die Lufterlektrode wird als das Material für die Sammelschicht hergestellt, und ein Lösungsmittel wird dem Pulver hinzugefügt, um die Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht herzustellen.

Die Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht wird im Siebdruckverfahren auf der Oberfläche der Stüttschicht des vorher erhaltenen Sinterkörpers aufgebracht, um die Sammelschicht mit einer Dicke von 100 μm zu bilden, und dann wird die Sammelschicht getrocknet und anschließend gebacken.

Fig. 4 ist eine bruchstückartige Schnittansicht der Sammelschicht, die auf der Oberfläche der Stüttschicht ausgebildet und gebacken wird. Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird ein allgemein übliches Elektrodenmaterial ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) für die Lufterlektrode 3 und die Sammelschicht 6 benutzt, und aufgrund des Aufbringens der Paste des Elektrodenmaterials für die Sammelschicht auf der Oberfläche der Stüttschicht durch das Siebdruckverfahren wird das Elektrodenmaterial in die Löcher (die Teile zwischen den gestrichelten Linien) in der Stüttschicht 5 gefüllt, und als eine Folge davon wird die Lufterlektrode 3 elektrisch mit der Sammelschicht 6 durch die Löcher in der Stüttschicht 5 verbunden.

den.

Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel ist das Elektrodenmaterial ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$), das in die Löcher in den Stützsichten 5 gefüllt wird, durchlässig, und das Luftgas kann in einer ähnlichen Weise wie bei der porösen Luftpolektrode 3 und der porösen Sammelschicht 6 hindurchdringen.

Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Stützsicht mit einer Fläche von 256 cm^2 (Abmessungen: 160 mm (längs) \times 160 mm (quer)) und einer Dicke von $200\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt, und Zirkonoxid, dem 3 Mol-% Yttriumoxid hinzugefügt wurden, wird als ein Material mit einer hohen Festigkeit verwendet. Somit kann selbst dann, wenn die Fläche der Stützsicht noch bis auf 400 cm^2 erhöht wird, die Dicke auf etwa $500\text{ }\mu\text{m}$ gedrückt werden.

Außerdem werden, wie bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel angegeben ist, keine elektrischen Eigenschaften in der unabhängigen Stützsicht benötigt, da sie nicht als Elektrode verwendet wird, und wenn z. B. Al_2O_3 etc. zu der Stützsicht aus ZrO_2 hinzugefügt wird, die 3 Mol-% Y_2O_3 enthält, das eine ausgezeichnete Festigkeit aufweist, können die Festigkeit der Stützsicht und der Wärmeausdehnungskoeffizient weiter verbessert werden.

Vergleichsbeispiel 1

Die Struktur des stützenden Filmsystems, bei dem die Luftpolektrode die Stützsicht ist, wird als ein Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Das gleiche Material mit der gleichen Dicke wie bei den Beispielen 1 und 2 wird für die Brennstoffelektrode und den Festelektrolytfilm verwendet, während eine Luftpolektrode dicker als die der Ausführungsbeispiele 1 und 2 ausgebildet wird, um eine Stützfestigkeit, die äquivalent zu der der Beispiele 1, 2 ist, bei denen die unabhängige Stützsicht verwendet wird, mit dem gleichen Material vorzusehen, wie es bei den Beispielen 1 und 2 verwendet worden ist.

Genauer gesagt wird das Vergleichsbeispiel hergestellt, indem die jeweiligen Grünfolien für die Brennstoffelektrode ($50\text{ }\mu\text{m}$ Dicke), für den Festelektrolytfilm ($50\text{ }\mu\text{m}$ Dicke), für die Luftpolektrode ($1000\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) und für die Sammelschicht ($10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) in der gleichen Weise hergestellt werden wie diejenigen von Beispiel 1. Bei der Struktur des Vergleichsbeispiels ist die Luftpolektrode ausreichend dick, und somit wird eine Grünfolie für die Sammelschicht verwendet, die dünner ($10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) als die vom Beispiel 1 ist.

Die Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftpolektrode und der Sammelschicht laminiert, um den Laminatkörper zu bilden, der laminierte Körper wird in einen Plastikbeutel gesteckt, dem Beutel wird die Luft abgesaugt, um einen Vakuumzustand herzustellen, und der laminierte Körper wird unter Verwendung der warmen Hydropresse gepreßt.

Dann wird der gepreßte Laminatkörper aus dem Plastikbeutel herausgenommen und 2 Stunden lang bei der Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Fig. 9 ist eine bruchstückartige Schnittansicht des erhaltenen Sinterkörpers, in der 1 die Brennstoffelektrode bezeichnet, 2 den Festelektrolytfilm bezeichnet, 3 die Luftpolektrode bezeichnet, und 6 die Sammelschicht bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 2

Als ein Vergleichsbeispiel 2 wird die Struktur des selbständig stehenden Filmsystems hergestellt, bei dem der Festelektrolytfilm die Stützsicht ist. Das gleiche Material mit der gleichen Dicke wie bei den Beispielen 1 und 2 wird für die Brennstoffelektrode verwendet, während eine Grünfolie für den Festelektrolytfilm dicker als diejenigen der Beispiele 1 und 2 hergestellt wird, um die Stützfestigkeit vorzusehen, die äquivalent zu der der Beispiele 1 und 2 ist, die die unabhängige Stützsicht aufweisen. Die Luftpolektrode ist so dick wie die Brennstoffelektrode.

Genauer gesagt werden die jeweiligen Grünfolien für die Brennstoffelektrode ($50\text{ }\mu\text{m}$ Dicke), für den Festelektrolytfilm ($200\text{ }\mu\text{m}$ Dicke), für die Luftpolektrode ($50\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) und für die Sammelschicht ($10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) in einer ähnlichen Weise wie die von Beispiel 1 hergestellt.

Die Grünfolien werden in der Reihenfolge der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftpolektrode und der Sammelschicht laminiert, um den laminierten Körper zu bilden, der laminierte Körper wird in einen Plastikbeutel gesteckt, dem Beutel wird die Luft abgesaugt, um einen Vakuumzustand herzustellen, und der Laminatkörper wird unter Verwendung der warmen Hydropresse gepreßt.

Dann wird der gepreßte laminierte Körper aus dem Plastikbeutel herausgenommen und 2 Stunden lang bei der Temperatur von 1300°C gebacken, um einen Sinterkörper zu erhalten.

Fig. 10 ist eine bruchstückartige Schnittansicht des erhaltenen Sinterkörpers, in der 1 die Brennstoffelektrode bezeichnet, 2 den Festelektrolytfilm bezeichnet, 3 die Luftpolektrode bezeichnet, und 6 die Sammelschicht bezeichnet.

Die jeweiligen Herstellungskonditionen der Brennstoffelektrode, des Festelektrolytfilms, der Luftpolektrode, der Stützsicht und der Sammelschicht sind in Tabelle 1 für das Beispiel 1, das Beispiel 2, das Vergleichsbeispiel 1 und das Vergleichsbeispiel 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1

| | Dicke (μm) | | | |
|---------------------|-------------------------|------------|----------------------|----------------------------------|
| | Gestütztes Filmsystem | | | Selbständig stehendes Filmsystem |
| | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Vergleichsbeispiel 1 | Vergleichsbeispiel 2 |
| Brennstoffelektrode | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Festelektrolytfilm | 50 | 50 | 50 | 200 |
| Luftelektrode | 100 | 100 | 1000 | 50 |
| Stützschiicht | 200 | 200 | 0 | 0 |
| Sammelschicht | 100 | 100 | 10 | 10 |
| Gesamt | 500 | 500 | 1110 | 310 |

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich wird, beträgt die Dicke der Luftelektrode, die im Vergleichsbeispiel 1 auch als die Stützschiicht verwendet wird, 1000 μm , während die Dicke der Luftelektrode, die von der unabhängigen Stützschiicht getragen wird, in den Beispielen 1 und 2 bei 100 μm liegt, was 1/10 der Dicke der Luftelektrode des Vergleichsbeispiels 1 darstellt, und die gesamte Dicke (einschließlich der Dicke von 200 μm der Stützschiicht) beträgt 300 μm und eine Dicke von 1/3 oder weniger als die der Luftelektrode des Vergleichsbeispiels 1. Die gesamte Dicke wird 500 μm , einschließlich der restlichen Komponenten, d. h. des Festelektrolytfilms von 50 μm , der Brennstoffelektrode von 50 μm , und der Sammellektrode von 100 μm , was die Hälfte oder weniger der gesamten Dicke von 1110 μm des Vergleichsbeispiels 1 darstellt. Verglichen mit der Gesamtdicke von 310 μm beim Vergleichsbeispiel 2 erhöht sich die Gesamtdicke bei den Beispielen 1 und 2 auf 500 μm . Aber bei den Beispielen 1 und 2 kann die Dicke des Festelektrolytfilms von 200 μm wie beim Vergleichsbeispiel 2 auf 50 μm reduziert werden, und der Innenwiderstand der Zelle wird unterdrückt und die Zellenleistung wird verbessert.

Die Sammelschicht vermittelt den Kontakt zwischen der Elektrode und einem Verbindungselement (in der Figur nicht angegeben) und ist vorgesehen, um den Verlust an Strom zu unterdrücken, der in der Elektrodenfläche fließt, wenn der Strom, der in der Nähe des Mittelpunkts des Gasflußdurchgangs erzeugt wird, in der Querrichtung der Elektrodenfläche fließt. Im Falle des vorliegenden Ausführungsbeispiels ist die Luftelektrode nur 100 μm dick, und der Widerstand wird erhöht, wenn Elektronen fließen. Die Sammelschicht ist vorgesehen, um mit dem erhöhten Widerstand fertig zu werden und die Elektrode mit dem Verbindungselement zu verbinden, weil die unabhängige Stützschiicht zwischen der Elektrode und dem Verbindungselement vorhanden ist. Im Falle der Struktur des Vergleichsbeispiels 1 ist keine unabhängige Stützschiicht vorgesehen, und der Widerstand ist klein, weil die Luftelektrode 1000 μm dick ist, und es gibt einige Fälle, bei denen keine Sammelschicht vorgesehen ist. Die Durchlässigkeit jeder Luftelektrode und jeder Sammelschicht bei den beispielhaften Ausführungsbeispielen und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wird auf etwa 40% festgelegt.

Bei den beispielhaften Ausführungsbeispielen ist die Stützschiicht auf der Luftelektroden-seite angeordnet, aber ungeachtet dessen kann die Stützschiicht bei der vorliegenden Erfindung auch auf der Brennstoffelektroden-seite angeordnet werden. Außerdem können die Stützschiicht 5, die Löcher aufweist, und die Sammelschicht 6 jeweils auf der Seite der Brennstoffelektrode 1 und der Seite der Luftelektrode 3 quer zum Festelektrolytfilm 2 angeordnet werden, wie in der bruchstückartigen Schnittansicht von Fig. 11 gezeigt ist, und die Brennstoffelektrode 1 und die Sammelschicht 6 bzw. die Luftelektrode 3 und die Sammelschicht 6 sind durch die Löcher in der Stützschiicht 5 elektrisch miteinander verbunden. Der Sammelkörper mit einer solchen Struktur kann in den vorliegenden Ausführungsbeispielen durch jedes bekannte Verfahren des Grünfoliensystems und des Elektrodenmaterialpastensystems hergestellt werden.

Die Dicke der Festelektrolyt-Brennstoffzelle des gestützten Filmsystems kann im Vergleich zu der Struktur, bei der die herkömmliche Luftelektrode oder Brennstoffelektrode die Stützschiicht ist, auf die Hälfte oder weniger reduziert werden. Somit kann das Volumen der Festelektrolyt-Brennstoffzelle reduziert werden, um einen Beitrag zur Miniaturisierung der Zelle zu leisten, und die damit zusammenhängenden Materialkosten können ebenfalls reduziert werden.

Verglichen mit dem selbständig stehenden Filmsystem, bei dem der Festelektrolytfilm die Stützschiicht ist, kann eine ähnliche Stützfestigkeit erzielt werden, die Dicke des Festelektrolytfilms kann reduziert werden, und der Innenwiderstand der Zelle kann gesteuert werden.

Bei der vorliegenden Erfindung stellt keine der Elektroden des dreischichtigen Films die Stützschiicht dar, sondern es wird eine unabhängige Stützschiicht verwendet, und die elektrischen Eigenschaften der Luftelektrode oder der Brennstoffelektrode werden aufgrund dieser Struktur nicht beeinträchtigt. Somit kann der Wärmeausdehnungskoeffizient problemlos reguliert werden, wenn das Verbindungselement gegenüber der Luftelektrode oder der Brennstoffelektrode des dreischichtigen Films angeordnet wird.

Außerdem kann die Luftelektrode oder die Brennstoffelektrode elektrisch mit der Sammelschicht verbunden werden, indem das Elektrodenmaterial der Luftelektrode, der Brennstoffelektrode oder der Sammelschicht in die Löcher gefüllt wird, die in der Stützschiicht durch ein relativ einfaches Herstellungsverfahren ausgebildet worden sind.

Es sind zwar bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung offenbart worden, aber verschiedene Arten der Durchführung der hier offenbarten Grundsätze werden als im Rahmen der nachfolgenden Ansprüche liegend betrachtet. Deshalb ist es selbstverständlich, daß der Rahmen der Erfindung nicht eingeschränkt werden soll, mit Ausnahme dessen, was in den Ansprüchen festgelegt ist.

1. Festelektrolyt-Brennstoffzelle mit
einem dreischichtigen Film, bei dem ein Lufterlektrodenfilm auf einer Oberfläche eines Festelektrolytfilms angeordnet ist und ein Brennstoffelektrodenfilm auf der anderen Fläche des Festelektrolytfilms angeordnet ist,
einer Stützschrift, die erste und zwei Oberflächen und mindestens eine Bohrung aufweist, die in der Dickenrichtung der Hauptfläche der Stützschrift ausgebildet ist, wobei die erste Oberfläche mit einem Elektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist, und
einer Sammelschicht, die mit der zweiten Oberfläche der Stützschrift verbunden ist,
dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelschicht durch die Bohrung elektrisch mit der Elektrode verbunden ist, die mit der ersten Fläche verbunden ist. 5
2. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützschrift eine Vielzahl von Bohrungen enthält, und daß die Sammelschicht elektrisch durch eine Vielzahl der Bohrungen mit der Elektrode verbunden ist, die mit der ersten Oberfläche verbunden ist.
3. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Oberfläche mit dem Lufterlektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist. 15
4. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelschicht durch die Bohrung hindurch elektrisch mit der Elektrode, die mit der ersten Oberfläche verbunden ist, mittels eines Abschnitts zumindest entweder der Sammelschicht oder der Elektrode verbunden ist, der sich in die Bohrung erstreckt.
5. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelschicht mit der Elektrode, die mit der ersten Oberfläche verbunden ist, durch die Bohrung mittels eines elektrisch leitenden Materials, das in der Bohrung angeordnet ist, elektrisch verbunden ist. 20
6. Festelektrolyt-Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Fläche mit dem Brennstoffelektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist.
7. Festelektrolyt-Brennstoffzellenstapel, der eine Vielzahl von Brennstoffzellen nach Anspruch 2 umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei nebeneinanderliegende Brennstoffzellen ein Verbindungselement umschließen. 25
8. Festelektrolyt-Brennstoffzellenstapel, der eine Vielzahl von Brennstoffzellen nach Anspruch 1 umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei nebeneinanderliegende Brennstoffzellen ein Verbindungselement umschließen. 30
9. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren,
gekennzeichnet durch:
das Vorsehen eines dreischichtigen Films, bei dem sich ein Lufterlektrodenfilm auf einer Oberfläche eines Festelektrolytfilms befindet, und sich eine Brennstoffelektrode auf der anderen Oberfläche des Festelektrolytfilms befindet,
das Vorsehen einer Stützschrift, die erste und zweite Oberflächen und mindestens eine Bohrung in der Dickenrichtung der Hauptfläche davon aufweist, das Anordnen der ersten Oberfläche der Stützschrift auf einer Elektrodenfilmoberfläche des dreischichtigen Films,
das Anordnen einer Sammelschicht auf der zweiten Oberfläche der Stützschrift, um dadurch einen vielschichtigen Körper zu bilden, und
das Laminieren des Körpers unter Druck, um eine elektrische Verbindung zwischen der Elektrode und der Sammelschicht durch die Bohrungen zu errichten. 35
10. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stützschrift eine Vielzahl von Bohrungen enthält und eine elektrische Verbindung durch eine Vielzahl dieser Bohrungen hergestellt wird.
11. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Oberfläche mit dem Lufterlektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist. 45
12. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Verbindung durch die Bohrung errichtet wird, indem bewirkt wird, daß sich mindestens ein Abschnitt zumindest entweder der Sammelschicht oder der Elektrode in die Bohrung erstreckt.
13. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Verbindung durch die Bohrung dadurch errichtet wird, daß ein elektrisch leitendes Material vorgesehen wird, das sich in der Bohrung befindet. 50
14. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Oberfläche mit dem Brennstoffelektrodenfilm des dreischichtigen Films verbunden ist.
15. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der geschichtete Film gebacken wird, bevor die Sammelschicht auf der zweiten Oberfläche angeordnet wird. 55
16. Festelektrolyt-Brennstoffzellen-Herstellungsverfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine elektrisch leitende Paste vor dem Backen in die Bohrungen eingeführt wird.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1 STAND DER TECHNIK

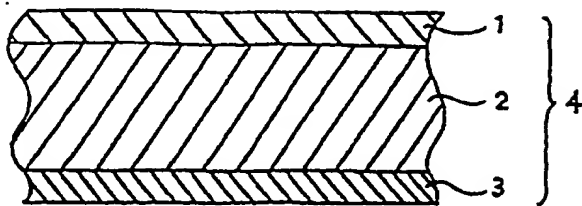


FIG. 2A STAND DER TECHNIK

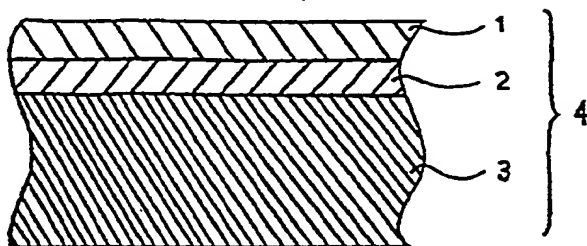


FIG. 2B STAND DER TECHNIK

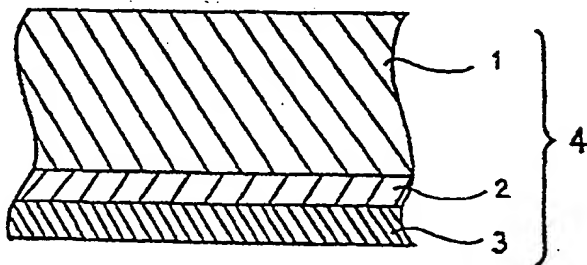


FIG. 3

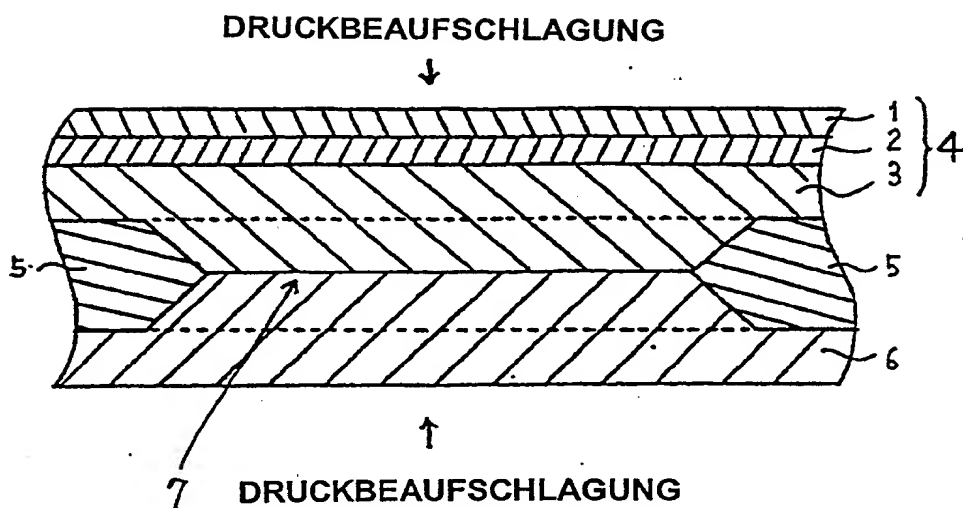


FIG. 4

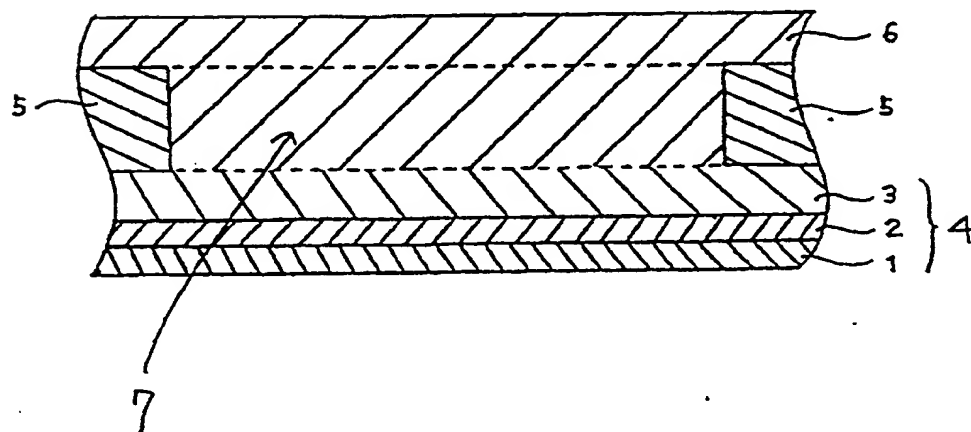


FIG. 5

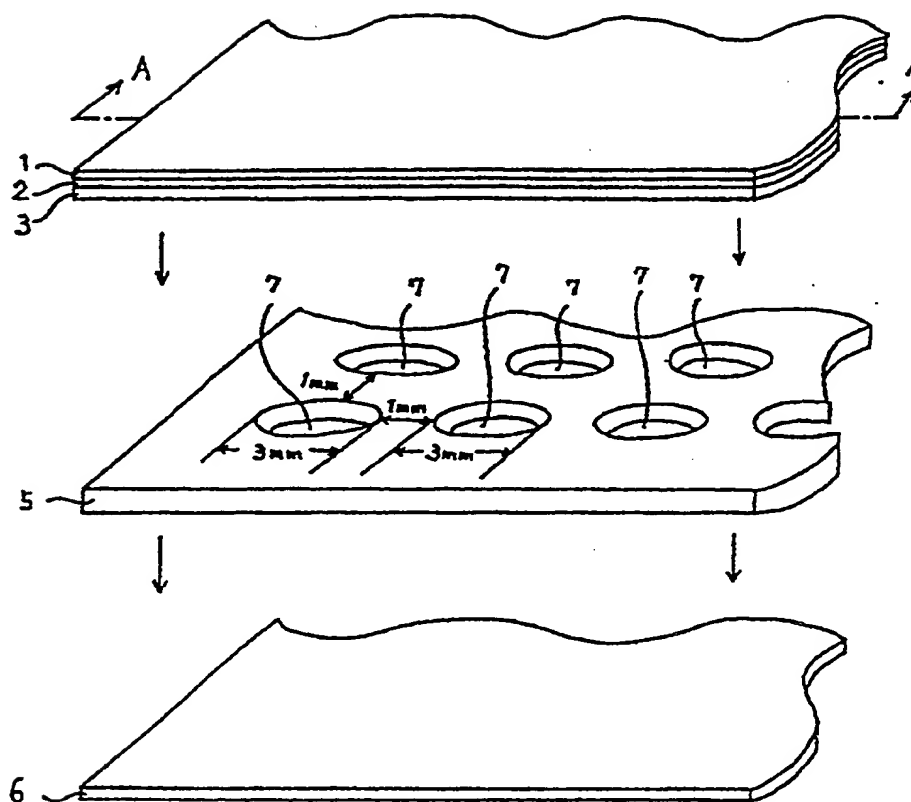


FIG. 6

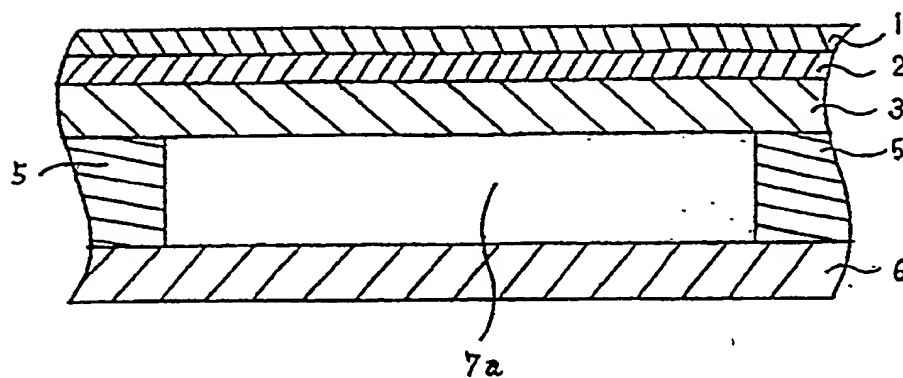


FIG. 7

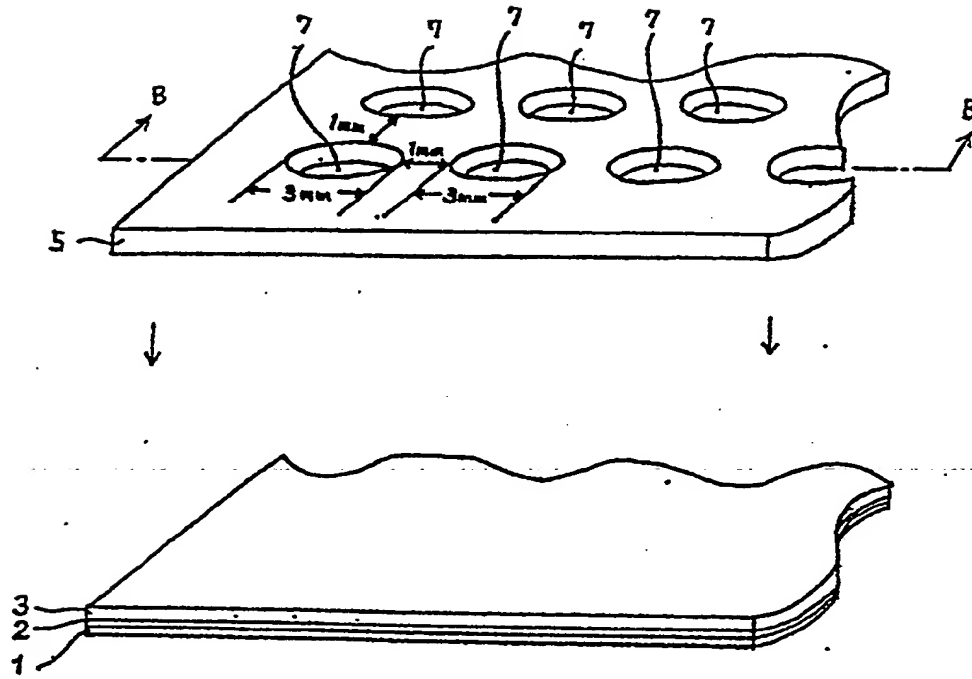


FIG. 8

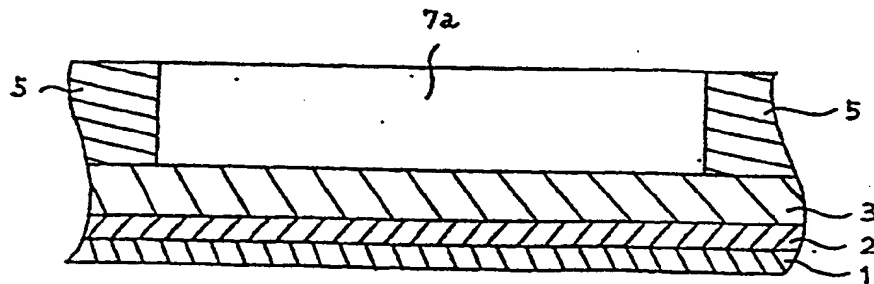


FIG. 9

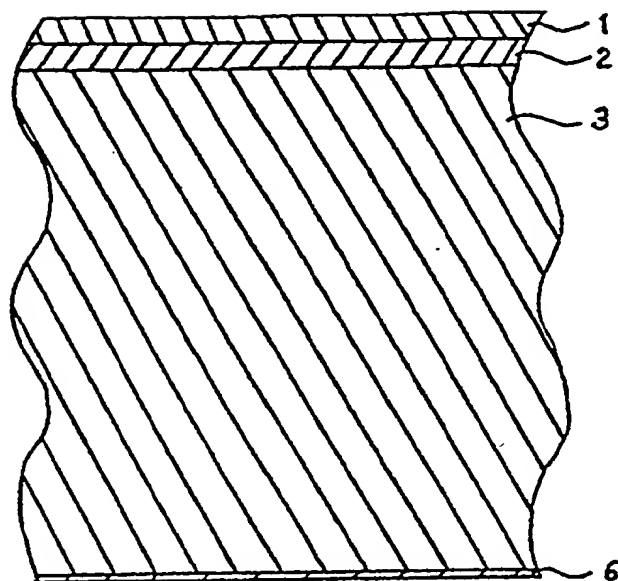


FIG. 10

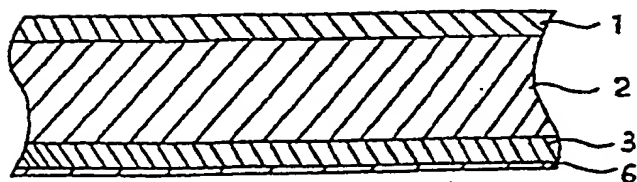


FIG. 11

